

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

G02B 1/11

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00104504.0

[43]公开日 2000年8月30日

[11]公开号 CN 1264840A

[22]申请日 2000.1.12 [21]申请号 00104504.0

[30]优先权

[32]1999.1.14 [33]JP [31]7560/1999

[32]1999.10.19JP [33]JP [31]296492/1999

[71]申请人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 藏田信行 菱沼高広 清水朗子  
服部哲治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 防反射膜

[57]摘要

本发明提供了一种防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,按照从该透光性基材一侧到空气层一侧顺序叠层设置折射率为 1.70—1.80、光学膜厚为  $0.21\lambda - 0.29\lambda$  的第 1 层,折射率在 2.20 以上、光学膜厚为  $0.41\lambda - 0.54\lambda$  的第 2 层,以及折射率为 1.44—1.49、光学膜厚为  $0.22\lambda - 0.27\lambda$  的第 3 层。该防反射膜在可见光的整个波长范围内反射率低,可以以低的生产成本制造。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权利要求书

1.防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,按照从该透光性基材一侧到空气层一侧顺序叠层设置折射率 1.70-1.80、光学膜厚  $0.21\lambda$  - $0.29\lambda$  的第 1 层,折射率 2.20 以上、光学膜厚  $0.41\lambda$  - $0.54\lambda$  的第 2 层,以及折射率 1.44-1.49、光学膜厚  $0.22\lambda$  - $0.27\lambda$  的第 3 层。

2.权利要求 1 所述的防反射膜,其特征是,所述的第 1 层、第 2 层和第 3 层是由无机电介质层构成。

3.权利要求 1 所述的防反射膜,其特征是,所述的第 1 层是由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子的层构成,第 2 层和第 3 层是由无机电介质层构成。

4.权利要求 3 所述的防反射膜,其特征是,第 1 层的粘结剂是热固性树脂和/或电离辐射固化型树脂,超微粒子是选自  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Hf}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  中的至少一种超微粒子。

5.权利要求 3 或 4 所述的防反射膜,其特征是,在第 1 层上形成了凹凸。

6.防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,从该透光性基材的一侧到空气层一侧顺序叠层设置由选自 Si、Al 和 W 中的至少 1 种元素和选自 Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Zr 和 Sn 中的至少 1 种元素的氧化物的混合物或复合氧化物的层构成,其厚度为 60nm-95nm 的第 1 层,由选自 Ti 和 Nb 中的至少 1 种元素的氧化物的层构成,其厚度为 90nm-125nm 的第 2 层,由 Si 的氧化物构成,其厚度为 80nm-100nm 的第 3 层。

7.防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,从该透光性基材一侧到空气层一侧顺序叠层设置由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子的层构成,其厚度为 60nm-95nm 的第 1 层,由选自 Ti 和 Nb 中的至少 1 种元素的氧化物的层构成,其厚度为 90nm-125nm 的第 2 层,由 Si 的氧化物构成,其厚度为 80nm-100nm 的第 3 层。

8.权利要求 7 所述的防反射膜,其特征是,所述的第 1 层的粘结剂是热固性树脂和/或电离辐射固化型树脂,超微粒子是选自  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Hf}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{MoO}_3$  中的至少一种超微粒子。

9.权利要求 7 或 8 所述的防反射膜,其特征是,在第 1 层上形成了凹凸。

10.权利要求 1、2 或 6 所述的防反射膜的形成方法,其特征是,采用真空涂装法形成第 1 层、第 2 层和第 3 层。

11.权利要求 1、2 或 6 所述的防反射膜的形成方法,其特征是,使用含有选自 Si、Al 和 W 中的至少 1 种元素和选自 Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Zr 和 Sn 中的至少 1 种元素的溅射靶,采用溅射法形成第 1 层。

12.权利要求 1、2 或 6 所述的防反射膜的形成方法,其特征是,使用含有 Si 和 Ti 且由  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  表示的原子比为 0.41-0.55 的溅射靶,采用溅射法形成第 1 层。

13.权利要求 1、3、4、7、8 或 9 所述的防反射膜的形成方法,其特征是,使用由粘结剂和折射率在 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,采用涂装法或印刷法形成第 1 层。

14.权利要求 1、3、4、7、8 或 9 所述的防反射膜的形成方法,其特征是,使用由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,采用涂装法或印刷法形成第 1 层,采用真空涂装法形成第 2 层和第 3 层。

15.设置有权利要求 1-9 中任一项所述的防反射膜的偏振片。

16.设置有权利要求 1-9 中任一项所述的防反射膜的滤光片。

17.设置有权利要求 1-9 中任一项所述的防反射膜的液晶显示装置。

# 说明书

## 防反射膜

5 本发明是关于显示装置等上使用的防反射膜。

长期以来,阴极射线管(CRT)、液晶显示装置、等离子显示板(PDP)、有机电致发光(EL)和无机 EL 显示装置等,不论是在室内还是在室外环境下使用时,大多数情况下外部光线都会照射到显示装置的画面上。这些入射光在显示装置的表面上发生反射,致使显示的图象难以看清楚。

10 作为解决这一问题的方法之一,人们在透光性基材的表面上设置防反射膜,以提高显示画面的质量。

例如,特开平 5-173001 中公开了将由  $\text{CeO}_2$  和  $\text{MgO}$  构成的折射率 1.63-1.75 的第 1 层、由  $\text{TiO}_2$  或  $\text{TiO}$  构成的第 2 层以及由  $\text{MgF}_2$  或  $\text{SiO}_2$  构成的第 3 层顺序叠层而形成的防反射膜。

15 特开平 10-300902 中公开了由折射率在 1.40-2.20 范围内选择的 3 层构成的防反射膜。

但是,特开平 5-173001 中公开的防反射膜,起到防反射作用的波长范围很窄,效果也不十分理想。另外,特开平 10-300902 中公开的防反射膜,虽然起到防反射作用的波长范围较宽,但在第 1 层上附加了凹凸,如果没有凹凸,就达不到实施例  
20 中所述程度的防反射效果。另外,即使附加了凹凸,在对目视效果影响最大的 550nm 波长附近的防反射效果仍不十分理想。

即,迄今为止还没有在整个可见光波长范围内产生充分的防反射效果的防反射膜。

为了研制在宽的波长范围内反射率低的防反射膜,本发明人进行了深入的研究,结果发现,如果防反射膜的防反射基材由 3 层构成,第 1 层是折射率 1.70-1.80、  
25 光学膜厚  $0.21\lambda$  -  $0.29\lambda$  的层,第 2 层是折射率 2.20 以上、光学膜厚  $0.41\lambda$  -  $0.54\lambda$  的层,第 3 层是折射率 1.44-1.49、光学膜厚  $0.22\lambda$  -  $0.27\lambda$  的层,将这三层在透光性基材上顺序叠层,可以获得在整个可见光范围内有效的防反射效果,从而完成了本发明。

30 即,本发明提供了一种防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,按照从该

透光性基材一侧到空气层一侧顺序叠层设置折射率 1.70-1.80、光学膜厚  $0.21\lambda$  - $0.29\lambda$  的第 1 层,折射率 2.20 以上、光学膜厚  $0.41\lambda$  - $0.54\lambda$  的第 2 层,以及折射率 1.44-1.49、光学膜厚  $0.22\lambda$  - $0.27\lambda$  的第 3 层。

另外,本发明提供了一种防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,从该透光性基材的一侧到空气层一侧顺序叠层设置由选自 Si、Al 和 W 中的至少 1 种元素和选自 Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Zr 和 Sn 中的至少 1 种元素的氧化物的混合物或复合氧化物的层构成,其厚度为 60nm-95nm 的第 1 层,由选自 Ti 和 Nb 中的至少 1 种元素的氧化物的层构成,其厚度为 90nm-125nm 的第 2 层,由 Si 的氧化物构成,其厚度为 80nm-100nm 的第 3 层。

此外,本发明还提供了一种防反射膜,其特征是,在透光性基材的表面上,从该透光性基材一侧到空气层一侧顺序叠层设置由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子的层构成,其厚度为 60nm-95nm 的第 1 层,由选自 Ti 和 Nb 中的至少 1 种元素的氧化物的层构成,其厚度为 90nm-125nm 的第 2 层,由 Si 的氧化物构成,其厚度为 80nm-100nm 的第 3 层。

再有,本发明还提供了这些防反射膜的形成方法以及设置了这些防反射膜的偏振片、滤光片和液晶显示装置。

下面详细地说明本发明。

图 1 是表示本发明的防反射膜的断面的示意图。

图2是表示实施例1中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图3是表示实施例2中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图4是表示实施例3中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图5是表示实施例4中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图6是表示实施例5中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图7是表示比较例1中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

图 8 是表示比较例 2 中得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱的图。

本发明的防反射膜(7),是在透光性基材(5)的表面上形成从该透光性基材一侧到空气层(6)一侧顺序地由第 1 层(1)、第 2 层(2)和第 3 层(3)叠层而形成的防反射基材(4)。

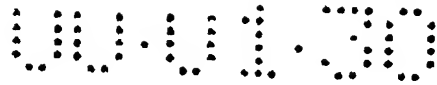
本发明的防反射膜中使用的透光性基材(5),其形状可以是板状、薄膜状、片状等平面状,也可以是象透镜一样具有曲面的形状。

这样的透光性基材可以使用公知的透明高分子薄膜或片料、或者无机透光性基材等。其具体的例子可以举出:纤维素类高分子(例如二乙酰基纤维素、三乙酰基纤维素(TAC)、丙酸纤维素、丁酰基纤维素、乙酰基丙酸纤维素、硝酸纤维素、醋酸丁酸纤维素的薄膜等)、聚碳酸酯类高分子、聚芳基酯类高分子、聚酯类高分子(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚-1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯、聚亚乙基-1,2-二苯氧基乙烷-4,4'-二羧酸酯等)、丙烯酸类高分子(例如聚甲基丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯腈等)、官能原液烷类高分子(JSR 公司制造的 ARTON®等)、聚烯烃类高分子(聚乙烯、聚丙烯、聚甲基戊烯、非晶质聚烯烃、日本ゼオン公司制造的 ZEONEX®等)、聚氨酯类高分子、聚酰胺类高分子(例如芳香族聚酰胺等)、聚砒、聚醚砒、聚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚环氧乙烷、聚醚薄膜、聚乙烯醇、含氟类高分子(聚四氟乙烯、聚氟乙烯等)、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩乙醛等透明高分子薄膜或片料、石英玻璃、含碱玻璃、蓝宝石等无机透光性基材。另外,也可以使用塑料透镜或玻璃透镜等作为基材。虽然没有特别的限制,但所使用的透光性基材的折射率最好是 1.48-1.60。此外,也可以是偏振片、CRT 等显示装置用的滤光片、接触板等光学部件。

为了提高与第 1 层(1)的结合力以及提高硬度,在透光性基材的表面上可以有一个中间层。该中间层例如可以举出由丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、硅树脂、卡尔多(カルド)树脂、聚硅氮烷等高分子构成的高分子膜。

此外,还可以使用由厚度为 3nm(30Å)-20nm(200Å)的  $\text{SiO}_x$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等构成的层或者由 Cr 等构成的层。

另外,还可以在透光性基材的表面上设置凹凸,赋予其防眩光性。为了赋予防眩光性,例如可以设置将硅胶、树脂珠、玻璃珠等分散于树脂中而形成的层,



也可以对基材表面进行腐蚀处理或无光泽处理等。

为了改善透光性基材的附着性等,可以对其表面进行表面处理。所述的表面处理例如可以举出在真空中加热处理、电晕处理、离子轰击处理、等离子处理、紫外线照射处理、电子射线照射处理等。

- 5       第1层(1)的折射率必须是大约 1.70-1.80,优选的是大约 1.72-1.80,最好是 1.73-1.78。这里所说的折射率是在 632.8nm 波长下测定的值(以下相同)。

另外,在可见光范围内的透射率通常是 80%以上。

- 10       这样的第1层例如可以举出由无机电介质构成的层,所述的无机电介质,例如可以举出由提供低折射率材料的元素和提供高折射率材料的元素构成的氧化物等,具体地说可以是低折射率材料与高折射率材料的混合物、提供低折射率材料的元素与提供高折射率材料的元素的复合氧化物等。

- 15       提供低折射率材料的元素例如可以举出 Si、Al、W 等,这些元素可以是 1 种,也可以是 2 种以上。提供高折射率材料的元素例如可以举出 Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Zr、Sn 等,这些元素可以是 1 种,也可以是 2 种以上。低折射率材料例如可以举出  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$  等氧化物,高折射率材料例如可以举出  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  等氧化物。作为低折射率材料与高折射率材料的混合物,优先选用  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的混合物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的混合物、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{TiO}_2$  的混合物、 $\text{SiO}_2$  与  $\text{TiO}_2$  的混合物等。低折射率材料和高折射率材料可以是结晶性的,也可以是非晶质的。通过适当选择低折射率材料与高折射率材料的用量比例,可以  
20       得到所需要有折射率。

- 25       作为提供低折射率材料的元素与提供高折射率材料的元素的复合氧化物,例如可以举出 Si 或/和 Al 与 Ti 和/或 Nb 的复合氧化物,具体地说可以举出 Si 与 Nb 的复合氧化物、Al 与 Nb 的复合氧化物、Al 与 Ti 的复合氧化物、Si 与 Ti 的复合氧化物等。这些复合氧化物可以是结晶性的,也可以是非晶质的。通过适当选择提供低折射率材料的元素与提供高折射率材料的元素的原子数比例,可以得到  
30       所需要的折射率。

另外,这样的第1层可以通过涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成。所述的粘结剂可以举出热固性树脂或电离辐射固化型树脂等。

- 30       上述粘结剂优先选用具有丙烯酸酯类官能基的物质,例如可以使用含有较低

分子量的聚酯、聚醚、丙烯酸树脂、环氧树脂、聚氨酯、醇酸树脂、螺聚甲醛树脂、聚丁二烯、多硫醇多烯烃树脂、多元醇等多官能化合物的(甲基)丙烯酸酯(以下用(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯)等低聚物或预低聚物以及反应性的稀释剂(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸乙基己基酯、苯乙烯、乙烯基甲苯、N-乙烯基吡咯烷酮等单官能聚合物以及多官能聚合物例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己烷二丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、1,2,4-环己烷四甲基丙烯酸酯、1,6-己烷二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、UV-6300B(日本合成化学制造)等的粘结剂。

另外,优先选用苯乙烯衍生物(1,4-二乙烯基苯、4-乙烯基苯甲酸-2-丙烯酰基乙基酯、1,4-二乙烯基环己酮等)、乙烯基醚类(二乙烯基醚等)、丙烯酰胺类(亚甲基双丙烯酰胺等)、甲基丙烯酰胺类等,以及多官能环氧化物(デナコル®EX-313、デナコル®EX-521(都是长瀬化成制造))等,但不限于这些。或者也可以使用1个分子中例如具有异氰酸酯基的双官能丙烯酸酯化合物(UV-8000B,日本合成化学制造)。

另外,使用紫外线使上述电离辐射固化型树脂固化时,最好是在其中混合使用乙酰苯类、二苯甲酮类、米希勒苯甲酰基苯甲酸酯、 $\alpha$ -戊氧基酯、噻吨酮类作为光聚合引发剂,以及混合使用正丁胺、三乙胺、三正丁基磷等作为光敏剂。

在上述电离辐射固化型树脂中还可以含有下列反应性有机硅化合物。

由 $R_mSi(OR')_n$ 表示的化合物,式中R、R'表示1-10个碳原子的烷基, $m+n=4$ ,并且m和n都是正数。具体地说可以举出四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四异丙氧基硅烷、四正丙氧基硅烷、四正丁氧基硅烷、四仲丁氧基硅烷、四叔丁氧基硅烷、四戊乙氧基硅烷、四戊异丙氧基硅烷、四戊正丙氧基硅烷、四戊正丁氧基硅烷、四戊仲丁氧基硅烷、四戊叔丁氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、甲基三丙氧基硅烷、甲基三丁氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二甲基甲氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基丙氧基硅烷、二甲基丁氧基硅烷、甲基二甲氧基硅烷、甲基二乙氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷等。



上述的超微粒子可以从  $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Hf}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$  中选择 1 种以上,超微粒子的粒径在约 5-50nm 为宜。

相对于 1 份(重量)的粘结剂,超微粒子的用量约为 0.1-20 份(重量)。

5 另外,在涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成的第 1 层表面上还可以形成凹凸。形成凹凸可以采用各种不同的方法。下面给出形成凹凸的方法的例子,但不限于这些。

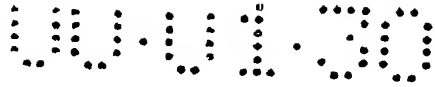
10 (1)如上所述,在透光性基材的表面上设置了凹凸的基材上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,在透光性基材上形成具有表面凹凸的第 1 层。

(2)在表面上具有由高分子构成的中间层的透光性基材上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成第 1 层时,形成未固化的中间层,在其上面涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,在所形成的未固化的第 1 层上叠放具有微细凹凸的无光粗糙的赋形薄膜,将上述第 1 层表面赋形,采用加热处理和/或电离辐射处理使所得到的叠层物固化,从固化的叠层物上除去上述赋形薄膜,在透光性基材上形成具有微细表面凹凸的第 1 层。

20 (3)在透光性基材上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成第 1 层时,在透光性基材上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成的未固化的第 1 层上叠放具有微细凹凸的无光粗糙的赋形薄膜,将上述第 1 层的表面赋形,采用加热处理和/或电离辐射处理使所得到的叠层物固化,从固化的叠层物上除去上述赋形薄膜,在透光性基材上形成具有微细表面凹凸的第 1 层。

25 (4)在表面上具有凹凸的无光粗糙的赋形薄膜上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,形成未固化的第 1 层,将上述未固化的第 1 层和透光性基材叠层,采用加热处理和/或电离辐射处理使所得到的叠层物固化,从固化的叠层物上除去上述赋形薄膜,在透光性基材上形成具有微细表面凹凸的第 1 层。

30 (5)在表面上具有凹凸的无光粗糙的赋形薄膜上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料,形成未固化的第 1 层,将上述未固化的第 1 层和具有由未固化的高分子构成的中间层的透光性基材叠层,采用加热处理和/或电离



辐射处理使所得到的叠层物固化,从固化的叠层物上除去上述赋形薄膜,在透光性基材上形成具有微细表面凹凸的第1层。

(6)在表面上具有凹凸的无光粗糙的赋形薄膜上依次涂布由粘结剂和折射率1.5以上的超微粒子构成的涂料形成未固化的第1层以及形成由未固化的高分子构成的中间层,通过加热处理和/或电离辐射处理使其固化,另一方面,在透光性基材上涂布反应性粘结剂层,将未固化的表面与上述固化的第1层和中间层叠层,采用加热处理和/或电离辐射处理使所得到的叠层物固化,从固化的叠层物上除去上述赋形薄膜,在透光性基材上形成具有微细表面凹凸的第1层。

第1层的光学膜厚必须是约  $0.21\lambda$  -  $0.29\lambda$ ,优选的是约  $0.22\lambda$  -  $0.28\lambda$ ,最好是约  $0.23\lambda$  -  $0.27\lambda$ 。所述的 $\lambda$ 是设计波长,在用于液晶显示器等显示装置の場合,通常可以在可见光波长范围内任意设定,一般设定为550nm(以下相同)。

另外,所述的光学膜厚是层的厚度与折射率的积。

第1层的厚度通常是约60nm-95nm。

第2层(2)的折射率必须是约2.20以上,优选的是2.25以上。

另外,在可见光范围内的透射率通常是80%以上。

上述第2层例如可以举出由无机电介质构成的层,从材料价格和成膜速度等角度考虑,优先选择以Nb氧化物、Ti氧化物为主要成分。

第2层的光学膜厚必须是约  $0.41\lambda$  -  $0.54\lambda$ ,优选的是约  $0.43\lambda$  -  $0.53\lambda$ ,最好是约  $0.45\lambda$  -  $0.52\lambda$ 。

第2层的厚度通常是约90nm-125nm。

第3层(3)的折射率必须是约1.44-1.49nm。

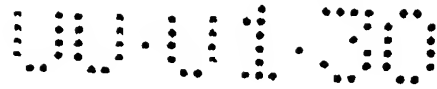
另外,在可见光范围内的透射率通常是80%以上。

上述第3层例如可以举出由无机电介质构成的层,从表面硬度以及容易获得拒水性和拒油性等角度考虑,优先选择以Si氧化物作为主要成分。

第3层的光学膜厚必须是约  $0.22\lambda$  -  $0.27\lambda$ ,优选的是约  $0.23\lambda$  -  $0.26\lambda$ 。

第3层的厚度通常是80nm-100nm。

象这样第1层、第2层和第3层由无机电介质构成的場合,这些层例如可以采用电子束蒸镀法、感应加热蒸镀法、电阻加热蒸镀法、离子镀法、溅射法等物理气相沉积法[PVD(Physical Vapor Deposition)法]、等离子体CVD法、涂布醇盐溶液等公知的方法设置在透光性基材上。上述的层是由混合物构成的場合,



可以采用下述方法设置在透光性基材的表面上,即,分别从不同的蒸发源蒸发 2 种蒸镀材料,从而形成混合膜的二元蒸镀法,以及使用 2 种无机电介质的混合材料进行真空蒸镀或溅射的方法。

另外,也可以使用由 2 种金属构成的合金靶进行溅射的方法设置在透光性基  
5 材的表面上。具体地说,在形成第 1 层时,例如可以使用含有选自 Si、Al 和 W 中的至少一种元素和选自 Bi、Mo、Ta、Zn、Ti、Nb、In、Zr 和 Sn 中的至少一种元素的溅射靶,采用溅射法形成。溅射靶可以是合金靶,也可以是氧化物靶,从可以采用 DC 磁控管溅射形成第 1 层的角度考虑,优先选用合金靶。

在使用含有 Si 和 Ti 的合金靶作为溅射靶的场合,合金靶中的用  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  表示的 Si 原子数与 Si 原子数和 Ti 原子数之和的比例通常是 0.41-0.55。  
10

第 1 层是涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料的场合,该第 1 层可以采用下列方法设置到透光性基材上:空气刮涂、刮涂(blade coating)、刮涂(knife coating)、逆向涂布、辊涂、凹槽辊涂、单面给胶涂布、浇注涂布、喷涂、窄缝挤压涂布、辊压机涂布、电沉积涂布、浸渍涂布、模涂等涂装方法,  
15 以及橡皮凸版印刷等凸版印刷、直接凹版印刷、照相凹版胶印等凹版印刷、胶版印刷等平版印刷、丝网印刷等孔版印刷等印刷方法,在含有溶剂的场合,经过热干燥工序,采用照射辐射线(紫外线的场合添加光聚合引发剂)使涂层或印刷层固化。另外,在辐射线是电子射线的场合,可以使用科克罗夫特瓦尔特(コック  
ロフトワルトン)型、范德格拉夫(バンテグラフ)型、谐振变压型、绝缘芯  
20 变压器型、直线型、负阻管型、高频型等各种电子射线加速器发出的具有 50-1000KeV 能量的电子射线,上述辐射线为紫外线的场合,可以使用由超高压水银灯、高压水银灯、低压水银灯、碳精电弧、氙弧、金属卤化物灯等光源发射出的紫外线。

该防反射膜可以设置在透光性基材的一侧表面,也可以设置在两侧表面上。  
25 必要时,可以在防反射膜上形成防污涂层。

用于制造第 1 层、第 2 层和第 3 层的装置,在透光性基材是板状、片状的场合以及透镜状的场合,可以使用间歇式、在线式等制造装置。在透光性基材是薄膜状的场合,还可以使用卷取式真空成膜装置。

该防反射膜的用途可以举出:偏振片、相位差板、接触板、滤光片、VDT  
30 滤光片、PDP 前面板、投影电视全面板、眼镜、太阳镜、镜头(照相机、望远

镜、显微镜、投影电视用的镜头等)、光学制品(棱镜等)、CRT(直接贴合到 CRT 上或薄膜贴合形式等)、有机 EL 和无机 EL 显示装置(薄膜贴合形式、直接贴合在基板上等)、反射镜等,但不限于这些。另外,透光性基材是偏振片的场合,可以与通常的偏振片同样用于液晶显示装置。此外,在透光性基材是滤光片或接触板  
5 的场合,可以配置在 CRT、PDP、液晶显示器、有机 EL 和无机 EL 显示器等各种显示装置的前面使用。

向偏振片、滤光片和接触板等上设置该防反射膜的方法,除了在偏振片、滤光片、接触板等上直接形成的方法外,还有通过粘结层将设置了防反射膜的透光性基材与偏振片、滤光片、接触板等叠层的方法。在这里,透光性基材可以使用  
10 透明的高分子薄膜。

本发明的防反射膜在可见光的整个波长范围内具有良好的防反射效果,可以以较低的成本制造。

#### 实施例

下面通过实施例更详细地说明本发明,但本发明不受这些实施例的限制。

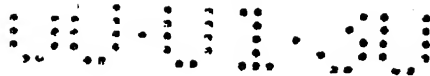
15 如上所述,折射率是在 632.8nm 波长下测定的值。

#### 实施例 1

使用在三乙酰基纤维素薄膜(商品名“フジ TAC SH-80”富士写真フイルム(株)制造)上形成厚度约  $5\mu\text{m}$  的丙烯酸树脂膜的透明高分子薄膜作为透光性基材(5),在该基材上依次形成 83%的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 17%的  $\text{TiO}_2$  的混合物层[折射率:1.74, 厚度:76nm(760Å)](1)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  层[折射率:2.34,厚度:113nm(1130Å)](2)、 $\text{SiO}_2$  层[折射率:1.47,厚度:90nm(900Å)](3),图 2 中示出所获得的具有防反射基材(4)的防  
20 反射膜(7)的防反射基材一侧表面的反射光谱。

#### 实施例 2

使用德田制作所制造的溅射装置(CFS-8EP-55 型),以在三乙酰基纤维素薄膜  
25 (商品名“フジ TAC SH-80”,富士写真フイルム(株)制造)上形成厚度约  $5\mu\text{m}$  的丙烯酸树脂膜的透明高分子薄膜作为透光性基材(5)。使用由 Si 和 Ti 构成、以  $\text{Si}/(\text{Si}+\text{Ti})$  表示的原子比为 0.48 的合金靶,将制膜时系统内的压力调节为 0.666Pa( $5\times 10^{-3}\text{Torr}$ ),与此同时导入氩气与氧气的混合气体(每 100 份容量混合气体中氧的浓度是 2 份容量),在 640W 输出功率条件下采用 DC 磁控管溅射法在  
30 该透光性基材上形成第 1 层(1)。形成第 1 层时,在系统内与透光性基材一起还



配置了表面经过镜面抛光的 Si 基板,在其抛光表面上形成与上述第 1 层同样的层。用椭圆计 (エリプソメータ) 测定该 Si 基板上的层的折射率,其折射率为 1.77。另外,使用触针式膜厚计测定该层的厚度,其厚度为 73nm(730Å)。因此,在透光性基材上形成的第 1 层的折射率是 1.77,厚度是 73nm(730Å)。

- 5 随后,使用 Nb 靶,导入氩气与氧气的混合气体(每 100 份容量混合气体中氧的浓度是 5.5 份容量),将制膜时系统内的压力调节为 0.666Pa( $5 \times 10^{-3}$ Torr),在 750W 输出功率条件下采用 DC 磁控管溅射法在上述第 1 层上形成第 2 层(2)。形成第 2 层时,在系统内与形成了第 1 层的透光性基材一起配置表面经过镜面抛光的 Si 基板,在其抛光表面上形成与第 2 层同样的层。使用只形成了该第 2 层的 Si 基板,测定折射率和膜厚。使用椭圆计测定第 2 层的折射率,其折射率为 2.28。另外,使用触针式膜厚计测定第 2 层的厚度,其厚度为 111nm(1110Å)。因此,在第 1 层上形成的第 2 层的折射率是 2.28,厚度是 111nm(1110Å)。
- 10

- 然后,使用 SiO<sub>2</sub> 靶,导入氩气作为制膜气体,将制膜时系统内的压力调节为 0.266Pa( $2 \times 10^{-3}$ Torr),在 550W 输出功率条件下采用 RF 磁控管溅射法在上述第 2 层上形成第 3 层(3),形成防反射基材(4)。形成第 3 层时,在系统内与形成了第 2 层的透光性基材一起配置表面经过镜面抛光的 Si 基板,在其抛光表面上形成与第 3 层同样的层。使用只形成了该第 3 层的 Si 基板,测定折射率和膜厚。使用椭圆计测定第 3 层的折射率,其折射率为 1.47。另外,使用触针式膜厚计测定第 3 层的厚度,其厚度为 90nm(900Å)。因此,在第 2 层上形成的第 3 层的折射率是 1.47,厚度是 90nm(900Å)。
- 15
- 20

这样形成的防反射膜(7)是透明的。

图 3 中示出该防反射膜(7)的防反射基材(4)一侧表面的反射光谱。

### 实施例 3

- 使用在三乙酰基纤维素薄膜(商品名“フジ TAC SH-80”富士写真フイルム(株)制造)上形成以丙烯酸树脂为基材的、厚度约 3 μm 的防眩涂层的透明高分子薄膜作为透光性基材(5),除此之外与实施例 2 同样操作,形成防反射基材(4)。
- 25

这样形成的防反射膜(7)是透明的。

图 4 中示出该防反射膜(7)的防反射基材(4)一侧表面的反射光谱。

- 30 实施例 4

使用在透光性基材(5)上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成第 1 层(1)的薄膜(PET5,大日本印刷制造)。该薄膜是具有在具有由高分子构成的中间层的聚对苯二甲酸乙二醇酯上涂布由粘结剂和  $ZrO_2$  超微粒子构成的涂料而形成的第 1 层的薄膜。第 1 层的厚度约为 64nm(640Å),折射率是 1.75,表面上没有形成凹凸。使用德田制作所制造的溅射装置(CFS-8EP-55 型),在该薄膜的第 1 层上形成第 2 层和第 3 层。

使用 Nb 靶,导入氩气与氧气的混合气体(每 100 份容量混合气体中氧的浓度是 5.5 份容量),将制膜时系统内的压力调节为 0.666Pa( $5 \times 10^{-3}$ Torr),在 750W 输出功率条件下采用 DC 磁控管溅射法在该薄膜的第 1 层上形成第 2 层。

与实施例 2 同样测定第 2 层的折射率和膜厚,第 2 层的折射率是 2.30,厚度是 115nm(1150Å)。

随后,使用  $SiO_2$  靶,导入氩气作为制膜气体,将制膜时系统内的压力调节为 0.266Pa( $2 \times 10^{-3}$ Torr),在 500W 输出功率条件下采用 RF 磁控管溅射法在上述第 2 层上形成第 3 层,设置防反射基材(4)。

与实施例 2 同样测定第 3 层的折射率和膜厚。第 3 层的折射率是 1.48,厚度是 94nm(940Å)。

这样形成的防反射膜(7)是透明的。

图 5 中示出该防反射膜(7)的防反射基材一侧表面的反射光谱。

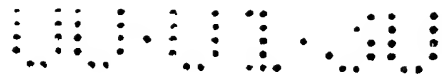
#### 实施例 5

使用在透光性基材(5)上涂布由粘结剂和折射率 1.5 以上的超微粒子构成的涂料而形成了第 1 层(1)的薄膜(PET5,大日本印刷制造)。该薄膜的第 1 层的膜厚是约 87nm(870Å),除此之外与实施例 4 中所述的薄膜相同。

使用日本真空技术株式会社制造的卷取式溅射装置(SPW-130),在该薄膜的第 1 层上形成第 2 层和第 3 层。

使用 Ti 靶,向系统内导入氩气与氧气的混合气体(每 100 份容量混合气体中氧的浓度是 6.2 份容量),将制膜时系统内的压力调节为 0.133Pa( $1.0 \times 10^{-3}$ Torr),在 30kW 输出功率条件下采用 DC 磁控管溅射法在具有上述第 1 层的透光性基材上形成第 2 层。

与实施例 2 同样测定第 2 层的折射率和膜厚,第 2 层的折射率是 2.35,厚度是 112nm(1120Å)。



随后,使用 Si 靶,导入氩气与氧气的混合气体(每 100 份容量混合气体中氧浓度为 20 份容量),将制膜时系统内的压力调节为  $0.042\text{Pa}(3.2 \times 10^{-4}\text{Torr})$ ,在 10kW 输出功率条件下采用 AC 磁控管溅射法在该第 2 层上形成第 3 层,设置防反射基材(4)。

- 5 与实施例 2 同样测定第 3 层的折射率和膜厚。第 3 层的折射率是 1.46,厚度是  $89\text{nm}(890\text{\AA})$ 。

这样形成的防反射膜(7)是透明的。

图 6 中示出该防反射膜(7)的防反射基材(4)一侧表面的反射光谱。

比较例 1

- 10 使用在三乙酰基纤维素薄膜(商品名“フジ TAC SH-80”富士写真フイルム(株)制造)上形成厚度约  $5\mu\text{m}$  的丙烯酸树脂膜的透明高分子薄膜作为透光性基材,在该基材上依次形成由 Si 和 Ti 构成的氧化物且 Si/(Si+Ti)表示的原子比为 0.48 的第 1 层[折射率:1.74,厚度: $50\text{nm}(500\text{\AA})$ ],由  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  构成的第 2 层[折射率:2.34,厚度: $125\text{nm}(1250\text{\AA})$ ],由  $\text{SiO}_2$  构成的第 3 层[折射率:1.47,厚度: $90\text{nm}(900\text{\AA})$ ],图 7
- 15 中示出所得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱。

比较例 2

- 使用在三乙酰基纤维素薄膜(商品名“フジ TAC SH-80”富士写真フイルム(株)制造)上形成厚度约  $5\mu\text{m}$  的丙烯酸树脂膜的透明高分子薄膜作为透光性基材,在该基材上依次形成由 Si 和 Ti 构成的氧化物且 Si/(Si+Ti)表示的原子比为 0.48 的第 1 层[折射率:1.74,厚度: $73\text{nm}(730\text{\AA})$ ],由  $\text{La}_2\text{O}_3$  构成的第 2 层[折射率:1.90,厚度: $111\text{nm}(1110\text{\AA})$ ],由  $\text{SiO}_2$  构成的第 3 层[折射率:1.47,厚度: $90\text{nm}(900\text{\AA})$ ],图 8
- 20 中示出所得到的防反射膜的防反射基材一侧表面的反射光谱。

# 说明书附图

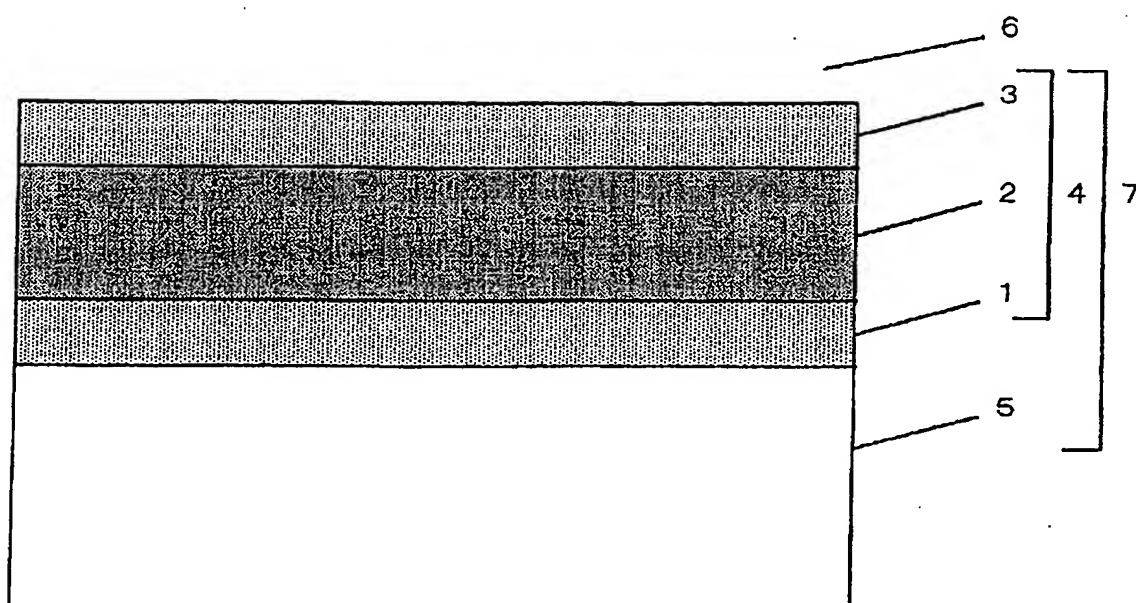


图 1



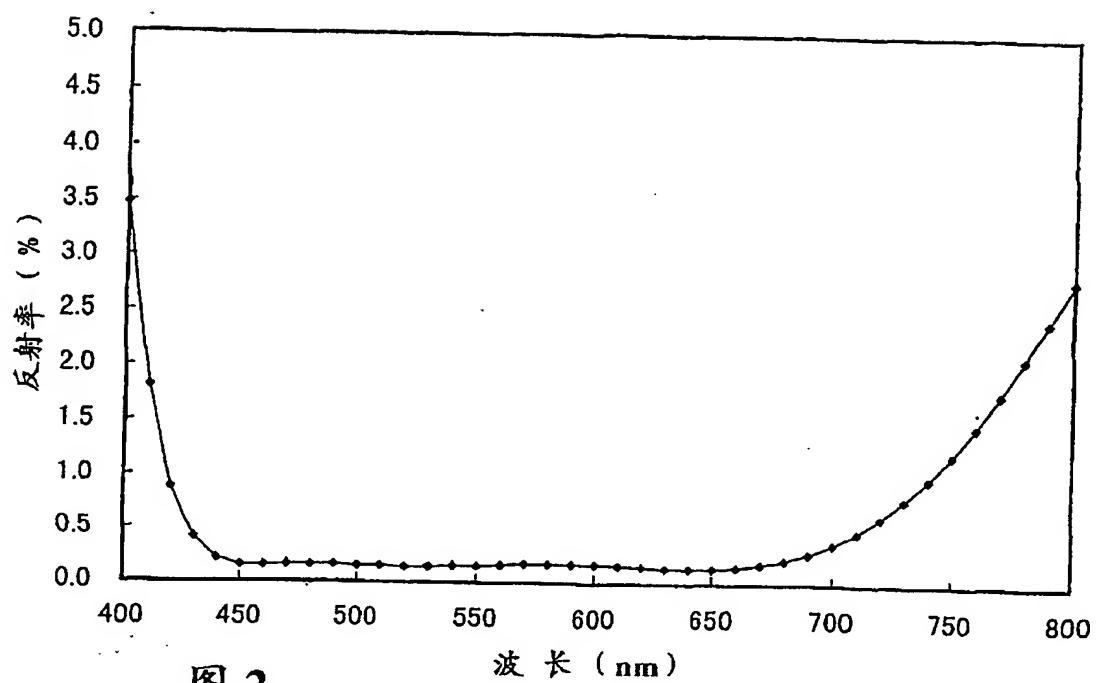


图 2

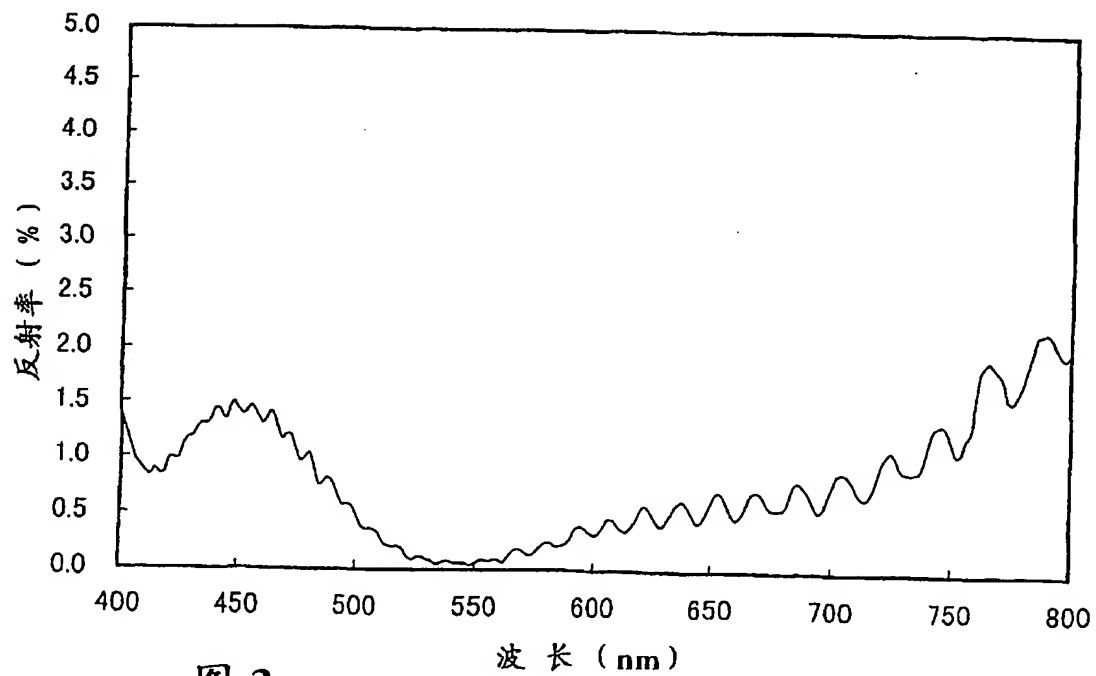


图 3

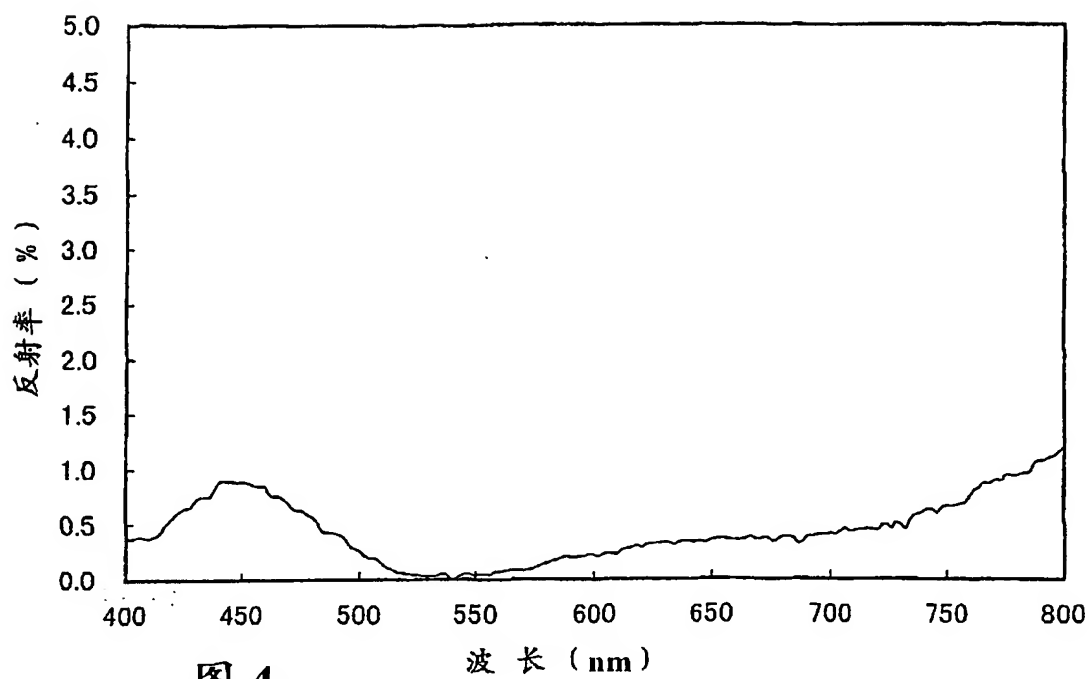


图 4

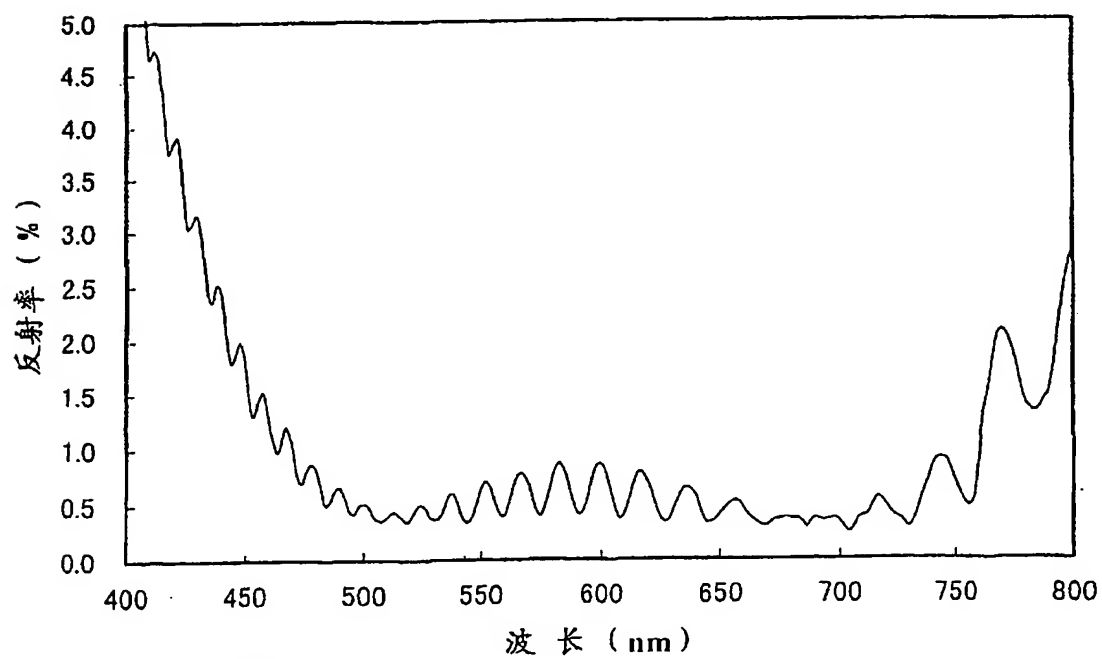


图 5

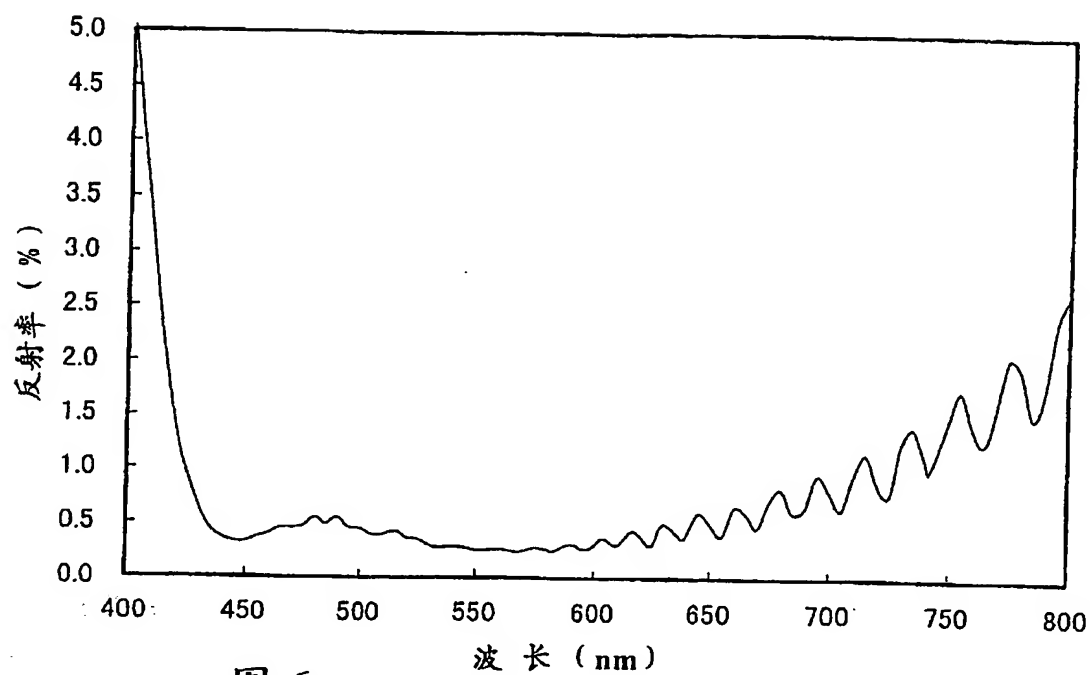


图 6

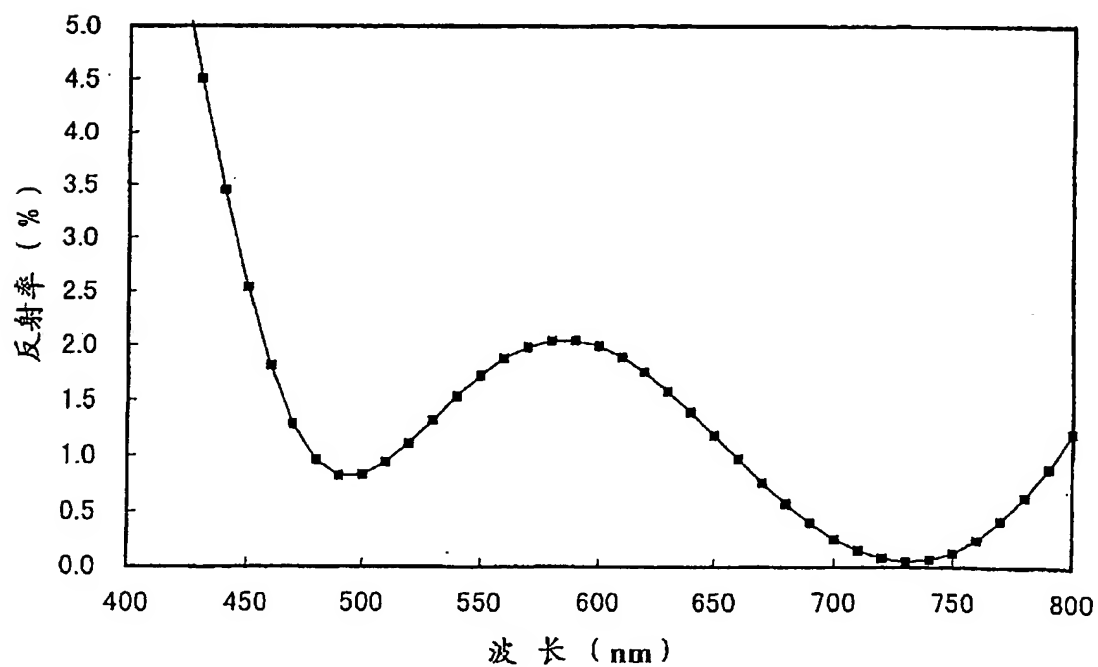


图 7

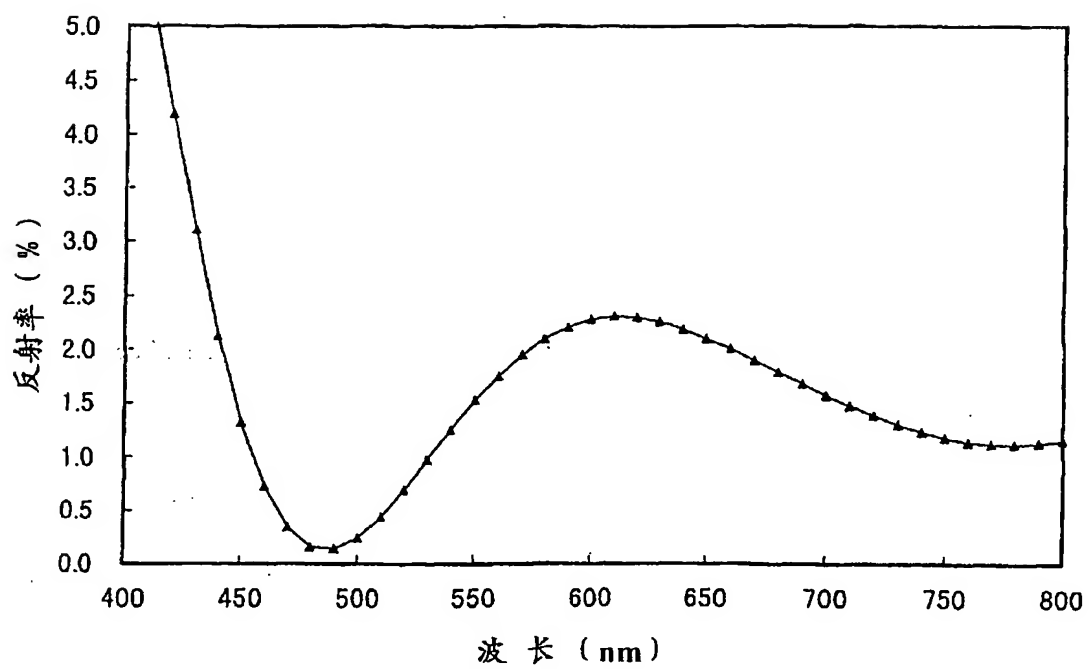


图 8